

AT

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08180903

(43) Date of publication of application:

12. 07. 1996

(51) Int. Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21) Application number:
06336054

(71) Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD

(22) Date of filing: 22. 12. 1994 (72) Inventor: UEHARA MAYUMI
YAMAZAKI MIKIYA
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To end each discharge in charge/discharge cycles at adequate discharge level and decrease drop in battery capacity attendant on charge/discharge cycles by using graphite powder whose each particle surface is covered with amorphous carbon as a negative electrode material.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode prepared by attaching graphite powder whose each particle surface is covered with amorphous carbon to a copper current collector through an adhesive, and a nonaqueous electrolyte. As the amorphous carbon, both graphitization-difficult carbon and graphitization-easy carbon are usable. As the graphite powder, a graphite particle having a spacing of (002) planes (d002) of 3.35-3.37 \AA ; and a crystallite size in the direction of c axis (LC) of 400 \AA ; or more is preferable since it is capable of absorbing/desorbing large amount of lithium ions in charge/discharge.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

MENU

SEARCH

INDEX

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-180903

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40		Z		
4/02		D		
4/04		A		
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-336054	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月22日	(72) 発明者	上原 真弓 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	山崎 幹也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	西尾 晃治 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘

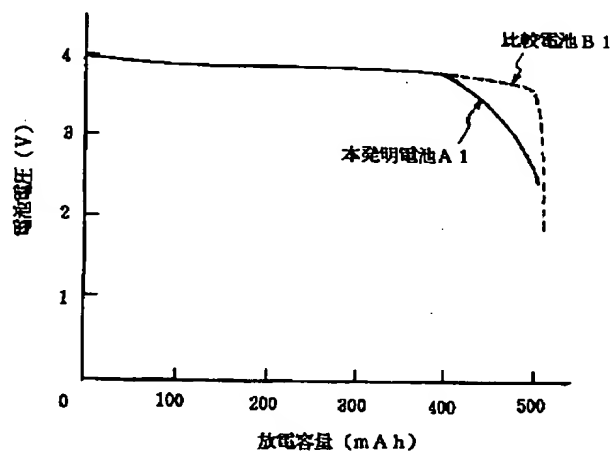
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、3, 5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭等の無定形炭素で各粒子表面を被覆した黒鉛粉末を結着剤を介して銅製集電体に付着させてなる負極と、非水電解質とを備える。

【効果】放電末期の電池電圧の低下が緩やかであるので、適度の放電レベルで充放電サイクルにおける各放電を終止することにより充放電サイクルに伴う電池容量の低下を抑制することが可能である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、無定形炭素で各粒子表面を被覆した黒鉛粉末を結着剤を介して銅製集電体に付着させてなる負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池。

【請求項2】前記無定形炭素が、3, 5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記黒鉛粉末が、格子面(002)面に於けるd値(d_{002})が3.35~3.37Åであり、且つc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が400Å以上である黒鉛粒子からなる請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは、負極材料として黒鉛を使用したリチウム二次電池の放電末期における電池電圧の急激な低下を抑制し、充放電サイクル特性を改善することを目的とした、当該負極材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、黒鉛を負極材料として使用したリチウム二次電池が、①放電電位が平坦である、②サイクル特性に優れる、③高容量である、などの優れた点を有することから注目されている。

【0003】しかしながら、黒鉛を負極材料とするリチウム二次電池は、放電末期に負極電位が急激に上昇して電池電圧が急激に低下するので、電池電圧が下がりきるのを防止することが困難である。とりわけ、銅を負極集電体に使用したものでは、充放電サイクルにおける各放電の末期に銅の電解液中への溶出が起こる。このため、黒鉛を負極材料とし、且つ負極集電体に銅を使用したリチウム二次電池には、充放電サイクルに伴い電池容量が急激に低下するという問題があった。

【0004】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、適度の放電レベルで充放電サイクルにおける各放電を終止することにより充放電サイクルに伴う電池容量の低下を少なくすることが可能な、放電末期の電池電圧の低下が緩やかなリチウム二次電池を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池(以下、「本発明電池」と称する。)は、正極と、無定形炭素で各粒子表面を被覆した黒鉛粉末を結着剤を介して銅製集電体に付着させてなる負極と、非水電解質とを備える。

【0006】無定形炭素には、大別して難黒鉛化性炭素と易黒鉛化性炭素とがあるが、本発明においては、いずれの種類を使用してもよい。

【0007】難黒鉛化性炭素としては、フェノールホル

2

ムアルデヒド樹脂炭、カーボンブラック、ポリ塩化ビニリデン炭、ショ糖炭、セルロース炭、アセトンフルフラール樹脂炭、木炭、酸素を含む低質炭が例示され、また易黒鉛化性炭素としては、石油コークス、石炭ピッチコークス、粘結炭コークス、塩化ビニル炭、3, 5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭が例示される。これらの無定形炭素は、一種単独を使用してもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0008】無定形炭素で各粒子表面を被覆すべき黒鉛粉末としては、格子面(002)面に於けるd値(d_{002})が3.35~3.37Åで、且つc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が400Å以上のものが、充放電時のリチウムイオンの吸蔵及び放出量が多い点で好ましい。黒鉛粉末は、粉体にそのまま無定形炭素を被覆してもよく、必要に応じて精製処理、加熱処理(500~3000°C)、酸処理、アルカリ処理、膨張化処理等の前処理を施した後、無定形炭素を被覆してもよい。

【0009】無定形炭素で黒鉛粉末の各粒子表面を被覆する方法としては、無定形炭素を有機溶剤(N-メチルピロリドンなど)に加えた液に黒鉛粉末を添加混合し、800~1600°Cで加熱処理する方法が例示される。

【0010】本発明は、負極集電体に銅(銅箔、銅板など)を使用したリチウム二次電池の負極材料として、無定形炭素で各粒子表面を被覆した黒鉛粉末を使用した点に最大の特徴を有する。それゆえ、正極、非水電解質、セパレータ(液体電解質を使用する場合)などの電池を構成する他の部材については、リチウム二次電池用として従来実用され、あるいは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0011】正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ が挙げられる。

【0012】また、非水電解質としては、例えば、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低粘度溶媒との混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などの溶質を0.7~1.5M(モル/リットル)の割合で溶かしたものが挙げられる。

【0013】

【作用】無定形炭素で各粒子表面を被覆した黒鉛粉末を負極材料として使用しているので、理由は定かでないが、充放電サイクルにおける各放電末期の電池電圧の低下が緩やかになる。このため、適度の放電レベルで充放電サイクルにおける各放電を終止することにより、負極集電体に使用した銅の溶出が抑制され、充放電サイクルに伴う電池容量の低下を少なくすることが可能となる。

10

20

30

40

50

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0015】(実施例)

〔正極の作製〕正極活物質としての LiCoO_2 粉末と、導電剤としての人造黒鉛粉末とを、重量比9:1で混合し、これに結着剤としてのポリフッ化ビニリデンの5重量%N-メチルピロリドン溶液を、 LiCoO_2 粉末及び人造黒鉛の混合物とポリフッ化ビニリデンとの重量比が95:5となる割合で混練してスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、 150°C で2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0016】〔負極の作製〕天然黒鉛塊($d_{002} = 3.35\text{\AA}$ 、 $L_c > 1000\text{\AA}$)に空気流を噴射して粉碎(ジェット粉碎)し、天然黒鉛粉末を得た。この天然黒鉛粉末と、3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂の5重量%N-メチルピロリドン溶液とを、天然黒鉛粉末と3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂の重量比が95:5となる割合で混練した後、真空中にて 1200°C で2時間焼成して、各粒子表面を3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭で被覆した天然黒鉛粉末を作製した。この天然黒鉛粉末をX線回折法により分析したところ、 $d_{002} = 3.35\text{\AA}$ の位置に鋭いピークを、また $d_{002} = 3.37\text{\AA}$ の位置にブロードなピークを有するX線回折図形が得られた。次いで、各粒子表面を3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭で被覆した負極材料としてのこの天然黒鉛粉末と、ポリフッ化ビニリデンの5重量%N-メチルピロリドン溶液とを、該天然黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンの重量比が95:5となる割合で混練してスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体としての銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、 150°C で2時間真空乾燥して、負極を作製した。

【0017】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0018】〔電池の組立〕上記の正負両極及び非水電解液を使用して、AAサイズ(円筒型)のリチウム二次電池(本発明電池)A1を組み立てた。なお、セパレータとして、リチウムイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに上記した非水電解液を含浸させた。

【0019】図1は、組み立てた本発明電池A1の断面図であり、図示の本発明電池A1は、正極1、負極2、これら両電極1,2を互いに離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7

などからなる。

【0020】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に、それぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極外部端子6及び負極缶7から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0021】(比較例)天然黒鉛粉末($d_{002} = 3.35\text{\AA}$ 、 $L_c > 1000\text{\AA}$)を、その各粒子表面を3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭で被覆せずに、そのまま負極材料として使用したこと以外は先の実施例と同様にして、比較電池B1を作製した。

【0022】〔放電特性〕本発明電池A1及び比較電池B1を、 200mA で4.2Vまで充電した後、 200mA で2.5Vまで放電して、各電池の放電特性を調べた。結果を図2に示す。

【0023】図2は、各電池の放電特性を、縦軸に電池電圧(V)をとり、横軸に放電容量(mAh)をとって示したグラフである。同図より、各粒子表面を3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭で被覆した天然黒鉛粉末を負極材料として使用した本発明電池A1は、黒鉛粉末を、その粒子表面を3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭で被覆せずに、そのまま負極材料として使用した比較電池B1に比し、放電末期の電圧降下が緩やかであることが分かる。

【0024】実施例1では、3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭を黒鉛粉末の各粒子表面に形成せしめものを負極材料として使用したが、他の無定形炭素を黒鉛粉末の各粒子表面に形成せしめ場合にも、実施例1と同様の結果が得られることを確認した。

【0025】〔充放電サイクル特性〕本発明電池A1及び比較電池B1について、 200mA で4.2Vまで充電した後、 200mA で2.5Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。結果を図3に示す。

【0026】図3は、各電池の充放電サイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh)、横軸にサイクル数(回)をとって示したグラフである。同図に示すように、各粒子表面を3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭で被覆した天然黒鉛粉末を負極材料として使用した本発明電池A1は、黒鉛粉末を、その各粒子表面を3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭で被覆せずに、そのまま負極材料として使用した比較電池B1に比し、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下が小さく、充放電サイクル特性に優れている。これは、充放電サイクルにおける各放電末期の銅の非水電解液中への溶出が抑制されたためと考えられる。

【0027】叙上の実施例では、本発明を円筒型電池に

10

20

30

40

50

5

適用する場合の具体例について説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は、扁平型、角型、フィルム型など、種々の形状の非水電解質電池に適用し得るものである。

【0028】また、上記実施例では、液体電解質（非水電解液）を使用した電池について説明したが、固体電解質を使用することも可能である。固体電解質を使用することにより、液漏れの心配のない、ポジションフリーの信頼性の高い電池が得られる。

【0029】

【発明の効果】本発明電池は、放電末期の電池電圧の低下が緩やかであるので、適度の放電レベルで充放電サイクルにおける各放電を終止することにより充放電サイク

6

ルに伴う電池容量の低下を抑制することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた円筒型のリチウム二次電池（本発明電池）の断面図である。

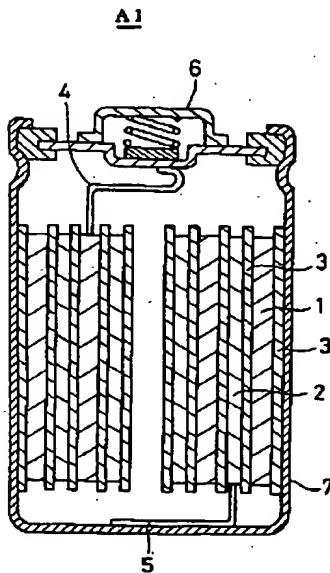
【図2】実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の放電特性を示すグラフである。

【図3】実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

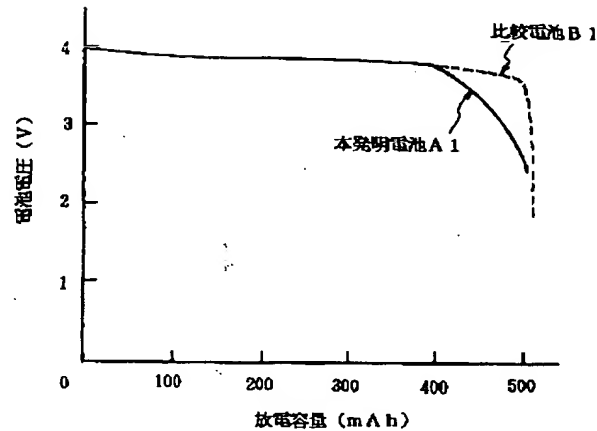
【符号の説明】

- 10 1 正極
2 負極
3 セパレータ

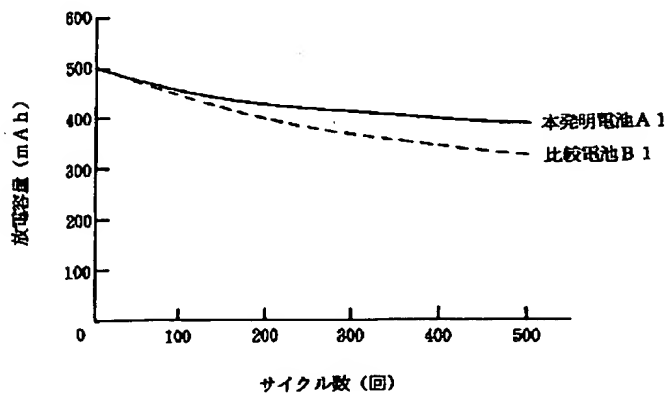
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内